JP6-203848-A



# **MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】

(19)[ISSUING COUNTRY]

日本国特許庁(JP)

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

(12)[GAZETTE CATEGORY]

公開特許公報 (A)

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

(11)[KOKAI NUMBER]

特開平6-203848

Unexamined Japanese Patent (1994-203848)

Heisei 6-203848

(43)【公開日】

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

平成6年(1994)7月22 (1994.7.22)

日

(54)【発明の名称】

(54)[TITLE of the Invention]

法

固体高分子型燃料電池の製造方 The manufacturing method of a solid polymer fuel cell

(51)【国際特許分類第5版】

(51)[IPC Int. Cl. 5]

H01M 8/02 E H01M 8/02

E 8821-4K

8821-4K

4/86

4/86

4/88

K

M

4/88

M

K

8/10

8821-4K

8/10

8821-4K

【審査請求】 未請求 [REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 3 [NUMBER OF CLAIMS] 3

【全頁数】

[NUMBER OF PAGES] 4



(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平4-358058

Japanese Patent Application (1992-358058)

Heisei 4-358058

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成4年(1992)12月2 (1992.12.25)

5 日

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000220262

000220262

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

東京瓦斯株式会社

K.K., Tokyo Gas

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

東京都港区海岸1丁目5番20

号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

関 務

Seki Tsutomu

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

千葉県船橋市飯山満町3丁目1

922番地59

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]



【氏名又は名称】 片桐 光治

[NAME OR APPELLATION]

Mitsuharu Katagiri

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

# 【目的】

ることなく、著しく簡略化され excellent た製造工程ですぐれた電池性能 simplified を提供することを目的としてい

# [PURPOSE]

本発明は、従来技術におけるポ This invention aims at providing the solid リテトラクロロエチレンを用い polymer fuel cell which has the battery property in the manufacturing process remarkably, without using を有する固体高分子型燃料電池 polytetra chloroethylene in a prior art.

# 【構成】

る。

ブラックに担持してなる触媒、 釈用溶媒を混合してスラリーを dilution, and forms a slurry. シートを形成させ、該電極シー electrode sheet is formed. ト2枚の間に固体高分子電解質 The としている。

# [CONSTITUTION]

本発明方法は、白金をカーボン A method of this invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the 固体高分子電解質としてのイオ solvent solution of the ion exchange resin as a ン交換樹脂の溶媒溶液および稀 solid polymer electrolyte and the solvent for

形成させ、該スラリーを撥水化 This slurry is membranously applied on the 処理された電極基材上に膜状に water-repellent--ization-treated electrode base 施工し、該スラリー中に含有さ material, the solvent which it contains in this れる溶媒を蒸発・除去して電極 slurry is evaporated \* removed, and an

ion-exchange-resin film as а 膜としてのイオン交換樹脂膜を solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and 挟んでホットプレスして該電極 hot-pressed between these two electrode シートと該イオン交換樹脂膜と sheets, and the joining \* unification of this を接合・一体化することを特徴 electrode sheet and this ion-exchange-resin film is done.

It is characterized by the above-mentioned.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]



# 【請求項1】

ラリーを撥水化処理された電極 slurry is formed. 固体高分子電解質膜としてのイ electrode sheet is formed. プレスして該電極シートと該イ ion-exchange-resin 分子型燃料電池の製造方法。

# 【請求項2】

媒の量が、該イオン交換樹脂の り、該スラリーの固形分濃度が exchange resin. る請求項1記載の方法。

# 【請求項3】

# [CLAIM 1]

白金をカーボンブラックに担持 A manufacturing method of the solid polymer してなる触媒、固体高分子電解 fuel cell, in which the solvent solution and the 質としてのイオン交換樹脂の溶 solvent for dilution of an ion exchange resin as 媒溶液および稀釈用溶媒を混合 a catalyst and a solid polymer electrolyte which してスラリーを形成させ、該ス carry platinum to carbon black are mixed, and a

基材上に膜状に施工し、該スラ This slurry is membranously applied on the リー中に含有される溶媒を蒸 water-repellent--ization-treated electrode base 発・除去して電極シートを形成 material, the solvent which it contains in this させ、該電極シート2枚の間に slurry is evaporated \* removed, and an

オン交換樹脂膜を挟んでホット Between these two electrode sheets, the film as オン交換樹脂膜とを接合・一体 solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and 化することを特徴とする固体高 hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined \* unified.

### [CLAIM 2]

該イオン交換樹脂の溶媒溶液の The amount of the solvent solution of this ion 量が、イオン交換樹脂として該 exchange resin is in the range of 5 to 50 触媒100重量部当り5~50 weight-parts per 100 weight-parts of this 重量部の範囲にあり、該稀釈溶 catalyst as an ion exchange resin.

The amount of this dilution solvent is in the 溶媒溶液100重量部当り、1 range of 100 to 400 weight-parts per 100 00~400重量部の範囲にあ weight-parts of solvent solutions of this ion

2. 5~25重量%の範囲にあ It is in the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of this slurry.

The method of Claim 1.

# [CLAIM 3]

施工されるスラリー量が、白金 The slurry amount applied is the method of 量としてそれぞれ 0. 0 1  $\sim$  4 Claim 1 in the range of 0.01 to 4 mg/cm<sup>2</sup> as a



mg/cm²の範囲にある請求 platinum amount, respectively. 項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION

the of

**INVENTION]** 

[0001]

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、固体高分子型燃料電 池の製造方法に関する。

[0002]

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the manufacturing method of a solid polymer fuel cell.

[0002]

【従来の技術およびその課題】 製造方法として、予め調整した レンとを混合して電極シートを 成形し、これをイオン交換樹脂 膜に熱圧着する方法が知られて いる(例えば、米国特許第31 34697号、同第32974 8 4 号、同第 3 4 3 2 3 5 5 電極シートの結着温度が高く、 イオン交換樹脂膜との熱圧着を 同時に行なうことができず、電 thermocompression *۷* ۷

[PRIOR ART and PROBLEM]

従来、固体高分子型燃料電池の Conventionally, the method of mixing the electrode particle catalyst and 電極触媒粒子とポリ四弗化エチ polytetrafluoroethylene which were adjusted beforehand as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell, forming an electrode sheet, and carrying out the thermocompression bonding of this to an ion-exchange-resin film is learned (for example, US Patent 3134697, 3297484, and 3432355).

号)。しかしながら、上記方法は、 However, the above-mentioned method has the high conclusion temperature of an electrode sheet, and cannot perform simultaneously a with bonding an 池性能も満足すべき状態にな ion-exchange-resin film, but will be in the state where a battery property should also be satisfied.

[0003]

[0003]



脂膜内の表面近くに触媒粒子を reduction しかしながら上記方法は、触媒 No. 58-47471). る。

[0004]

985)、812~817頁に **817** pages とし、真空乾燥して得られる酸 the

また、固体高分子型燃料電池の Moreover, the method of making it precipitate a 製造方法として、イオン交換樹 catalyst particle according to a chemical near the surface an 化学的還元により析出させる方 ion-exchange-resin film is learned as a 法が知られている(例えば、特 manufacturing method of a solid polymer fuel 公昭 5 8 - 4 7 4 7 1 号公報)。 cell (for example, Japanese Patent Publication

がイオン交換樹脂中にできるだ However, as for the above-mentioned method, け微粒子として存在し、換言す a catalyst exists as a microparticle as much as れば高分散して存在しかつ微粒 possible in an ion exchange resin, there is a 子同士が電気的接触を保つこと fault that it is difficult to carry out high dispersion が困難であるという欠点があ in other words, and to exist and for microparticles to maintain an electric contact.

### [0004]

電気化学、53, No. 10(1 In Electrochemical, 53, No. 10(1985), and 812 -

は、酸素極の電極触媒粉末とし As electrode catalyst powder of an oxygen pole, て、10%の白金を担持したカ NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid ーボン粉末を用い、該電極触媒 type resin, Du-Pont company, brand name) 粉末に、NAFION-117 solution, i.e., the mixed-solvent solution of the (パーフルオロカーボンスルホ aliphatic alcohol of NAFION-117 of 5 % of ン酸樹脂、デュポン社製、商品 concentration and water, is mixed by the 名)溶液、すなわち濃度 5 %の various mix ratio to this electrode catalyst NAFION-117の脂肪族 powder using the carbon powder which carried アルコールと水との混合溶媒溶 10% of platinum, after further adding 60% of 液を種々の混合比で混合し、さ PTFE by the shape of a water suspension and らに60%のPTFEを水懸濁 mulling the mixture obtained, it rolls and 液状で加え、得られる混合物を considers as the shape of a sheet, the joining 混練した後、圧延してシート状 method of the oxygen pole which hot-presses oxygen pole sheet 素極シートをNAFION膜 vacuum-drying by 100 degrees-Celsius and 210 (デュポン社製、固体高分子電 kg/cm² on a NAFION film (Du-Pont company, 解質膜、商品名)に100℃、 a solid-polymer-electrolyte film, brand name) is  $2\,1\,0\,k\,g$  /  $c\,m^2\,$  でホットプ disclosed, according to this method, if レスする酸素極の接合方法が開 three-dimensional-ization of an electrode



とによって電極反応サイトの三 improves remarkably. 池性能が十分でなく、混練・圧 electrode sheet is complicated. 延工程を用いるため電極シート の製造工程が複雑である。

示されており、該方法によれば process site is attained by mixing an ion 固体電解質としてのNAFIO exchange resin in the oxygen pole integrally N膜に一体に接合された酸素極 joined to the NAFION film as a solid electrolyte, にイオン交換樹脂を混入するこ it is reported that a polarization property

次元化を図ると分極特性が著し However, since PTFE is being used for the く向上することが報告されてい above-mentioned method, its battery property is る。しかしながら、上記方法は、 not enough, in order to use a kneading \* rolling PTFEを使用しているため電 process, the manufacturing process of an

### [0005]

付与した触媒微粒子を作成する noncatalytically のブタノール溶液に浸漬し、次 the 粒子の混合物をポリテトラクロ chloroethylene 体を、燃料電池電極基材として which 通常用いられており、20重 water-repellent--ization-treated

# [0005]

特開平4-162365, 特開平4-162365, 10 Unexamined-Japanese-Patent No. 4-162365, には、30重量%の白金を担持 the carbon black which carried 30weight% of したカーボンブラックを、ナフ platinum is immersed in the butanol solution of ィオン(NAFION)のブタ a nafion (NAFION), subsequently, while making ノール溶液に浸漬し、次いで真 the catalyst microparticle which vacuum-dried 空乾燥して表面にナフィオンを and provided the nafion on the surface, the carbon black prepared と共に、別途用意した無触媒カ separately is immersed in the butanol solution ーボンブラックを、ナフィオン of a nafion, subsequently, it vacuum-dries and noncatalytically microparticle いで真空乾燥して表面にナフィ provided the nafion on the surface is made, オンを付与した無触媒微粒子を subsequently, the mixture of two kinds of this 作成し、次いでこの2種類の微 microparticle is mixed with polytetra (PTFE) dispersion, ロエチレン(PTFE)ディス subsequently, filtration drying is carried out, the パージョンと混合し、次いで濾 obtained mixture fine powder, as a fuel-cell 過乾燥し、得られた混合物微粉 electrode base material, on the carbon paper it is usually used and was PTFE by 量%PTFEで撥水化処理した 20weight%, so as that a platinum weight may カーボンペーパー上に、白金重 become 0.5 mg/cm², it disperses, subsequently, 量が 0.5 mg/c m²となる it presses for 5 seconds under the



130

160

40-kg/cm<sup>2</sup>

ように散布し、次いで130℃ pressurization で40kg/cm²の加圧下で degrees-Celsius, and an electrode is formed, 5 秒間プレスして電極を成形 the ion-exchange-resin film nafion 117 is し、該電極 2 枚の間にイオン交 inserted between these two electrodes, and it is さみ、160℃、40kg/c under 出力密度の燃料電池の作成が可 of a small high output density can be performed. 能となることが記載されてい Above etc. are indicated. 点があり、しかもPTFEが結 process. の成形性に問題がある。

換樹脂膜ナフィオン117をは made of pressing for 5 seconds and unifying the pressurization of m<sup>2</sup> の加圧下で5秒間プレスし degrees-Celsius and 40-kg/cm<sup>2</sup>. て一体化することよりなる燃料 The method of producing the above-mentioned 電池用電極の作製法が開示され electrode for fuel cells is disclosed, according to ており、該方法によれば少量の this method, a highly efficient electrode and a 触媒で高性能の電極、低コスト low-cost electrode are easily obtained by a の電極が容易に得られ、小型高 small amount of catalyst, creation of the fuel cell

of

る。しかしながら、上記方法は、 However, the above-mentioned method has a 製造工程が極めて複雑である欠 fault with a very complicated manufacturing

着する温度360℃以上での熱 And since the heat processing more than 処理を行なっていないため電極 temperature 360 degrees-Celsius which PTFE concludes is omitted, a problem is in the moldability of an electrode.

# [0006]

本発明は、従来技術におけるポ This invention 料電池を提供することを目的と prior art. している。

### [0006]

aims at providing the リテトラクロロエチレンを用い solid-polymer-electrolyte type fuel cell which ることなく、著しく簡略化され has the battery property excellent in the た製造工程ですぐれた電池性能 manufacturing process simplified remarkably, を有する固体高分子電解質型燃 without using the polytetra chloroethylene in a

[0007]

[0007]

【問題を解決するための手段】

### [MEANS to solve the Problem]

本発明は、白金をカーボンブラ This invention mixes the catalyst which carries



溶媒を混合してスラリーを形成 and forms a slurry. トを形成させ、該電極シート2 electrode sheet is formed. してのイオン交換樹脂膜を挟ん ion-exchange-resin するものである。

# [0008]

重量%、好ましくは25~40 to 40weight% of a range. 重量%の範囲にある。

# [0009]

ンスルホン酸樹脂、デュポン社 brand name). があげられ、その濃度は、通常 5weight% of a range.

ックに担持してなる触媒、固体 platinum to carbon black, and the solvent 高分子電解質としてのイオン交 solution of the ion exchange resin as a solid 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用 polymer electrolyte and the solvent for dilution,

させ、該スラリーを撥水化処理 This slurry is membranously applied on the された電極基材上に膜状に施工 water-repellent--ization-treated electrode base し、該スラリー中に含有される material, the solvent which it contains in this 溶媒を蒸発・除去して電極シー slurry is evaporated \* removed, and an

枚の間に固体高分子電解質膜と Between these two electrode sheets, the film as でホットプレスして該電極シー solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and トと該イオン交換樹脂膜とを接 hot-pressed, and this electrode sheet and this 合・一体化することを特徴とす ion-exchange-resin film are joined \* unified.

る固体高分子型燃料電池を提供 The solid polymer fuel cell characterized by the above-mentioned is provided.

### [0008]

本発明において、白金をカーボ In this invention, the platinum burden of the ンブラックに担持してなる触媒 catalyst which carries platinum to carbon black の白金担持量は、通常5~40 is usually 5 to 40 weight%, preferably it is in 25

### [0009]

本発明における固体高分子電解 As an example of the ion exchange resin as a 質膜としてのイオン交換樹脂の solid-polymer-electrolyte film in this invention, it 例として、例えばNAFION mentions NAFION-117 (a perfluoro carbon -117 (パーフルオロカーボ sulfonic acid type resin, Du-Pont company,

製、商品名)があげられる。該 As a solvent solution of this ion exchange resin, イオン交換樹脂の溶媒溶液とし it mentions the alcohol solution of NAFION-117, ては、NAFION-117の the mixed-solvent solution of an aliphatic アルコール溶液、脂肪族アルコ alcohol and water, etc., the concentration is ールと水との混合溶媒溶液など usually 0.1 to 5 weight%, preferably it is in 1 to



0. 1~5重量%、好ましくは 1~5重量%の範囲にある。

# [0010]

はn-ブタノールと水との混合 溶媒などをあげることができ る。

# [0011]

超音波ホモジナイザーなどを用 mixing く、この混合によりスラリーが formed by this mixing. 形成される。

# [0012]

50重量部の範囲にあり、該稀 10 to 50 weight-parts.

### [0010]

本発明において使用される稀釈 The solvent for dilution used in this invention is 用溶媒は、スラリーの均一化の used for homogenization of a slurry, comprised ために用いられるものであっ such that as the example, the mixed solvent, an て、その例として、脂肪族アル aliphatic alcohol and water, the mixed solvent コールと水との混合溶媒、好ま which it is preferably with i-propanol or しくはi-プロパノールあるい n-butanol, and water can be mentioned.

### [0011]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as the mixed method of a イオン交換樹脂の溶媒溶液およ platinum supported catalyst, the solvent solution び稀釈用溶媒の混合方法として of an ion exchange resin, and the solvent for は、混合順序に特に制限はなく、 dilution, there is in particular no limit in mixed 同時に混合してもよく、例えば order, it may mix simultaneously, for example, uniformly using an ultrasonic いて均一に混合するのが好まし homogenizer etc. is desirable, and a slurry is

### [0012]

本発明において、白金担持触媒、 In this invention, as a mixing rate of a platinum イオン交換樹脂の溶媒溶液およ supported catalyst, the solvent solution of an ion び稀釈用溶媒の混合割合として exchange resin, and the solvent for dilution, the は、該イオン交換樹脂の溶媒溶 amount of the solvent solution of this ion 液の量が、イオン交換樹脂とし exchange resin, it is 5 to 50 weight-parts per て該触媒100重量部当り5~ 100 weight-parts of this catalyst as an ion 50重量部、好ましくは10~ exchange resin, preferably it is in the range of

釈溶媒の量が、該イオン交換樹 The amount of this dilution solvent is in the 脂の溶媒溶液100重量部当 range of 100 to 400 weight-parts per 100



ましくは200~400重量部 exchange resin. の溶媒溶液の量が、イオン交換 weight-parts. ず成膜性の点で好ましくなく、 量が、該イオン交換膜の溶媒溶 部未満では均一なスラリーを得 ることが困難で好ましくなく、 い。また、稀釈用溶媒の量は、 形成されるスラリーの固形分濃 しくは5~25重量%の範囲と 多くの時間を必要とするため好 25weight% of a range. 困難で好ましくない。

り、100~400重量部、好 weight-parts of solvent solutions of this ion

の範囲にある。イオン交換樹脂 Preferably it is in the range of 200 to 400

樹脂として触媒100重量部当 If the amount of the solvent solution of an ion り 5 重量部未満であっては樹脂 exchange resin is less than 5 weight-parts per が触媒粒子に充分に行きわたら 100 weight-parts of catalysts as an ion exchange resin, a resin does not spread round 50重量部を超えると触媒粒子 a catalyst particle sufficiently and is not のないイオン交換膜の部分が生 desirable in respect of the film-forming property, じ好ましくない。稀釈用溶媒の if it exceeds 50 weight-parts, the part of an ion-exchange membrane without a catalyst 液100重量部当り100重量 particle generates and is not desirable.

It is difficult to obtain a uniform slurry, if the amount of the solvent for dilution is less than 4 0 0 重量部を超えると後述す 100 weight-parts per 100 weight-parts of solvent る溶媒の蒸発・除去に多くの時 solutions of this ion-exchange membrane, and it 間を必要とするため好ましくな is not desirable, it is not desirable in order to make much time necessary at evaporation \* elimination of the solvent which will be later 度が 2. 5~25 重量%、好ま mentioned if it exceeds 400 weight-parts.

Moreover, the amount of the solvent for dilution なる量であり、該スラリーの固 is 2.5 to 25 weight% of solid-content 形分濃度が 2. 5 重量%未満で concentration of the slurry formed, it is the は後述する溶媒の蒸発・除去に amount which preferably serves as 5 to

ましくなく、5 重量%を超える It is not desirable in order to make much time と均一なスラリーを得ることが necessary at evaporation \* elimination of the solvent later mentioned if solid-content concentration of this slurry is less than 2.5 weight%, if it exceeds 5 weight%, it is difficult to obtain a uniform slurry and it is not desirable.

# [0013]

このようにして形成されたスラ Thus,

#### [0013]

slurry. the formed リーは、撥水化処理した電極基 water-repellent--ization-treated electrode base



ぞれ膜状に施工される。該白金 respectively. 基材としては従来公知のもの、 のものを用いることができる。 ロエチレン) を用いる公知の方 well-known 法で行なうことができる。該ス (polytetrafluoroethylene). 方法としては、従来公知の各種 electrode レード法などがあげられる。

[0014]

シートが形成される。溶媒の蒸 is formed. きる。

[0015]

材上に、白金量として0.01 material, it is membranously applied in the ~4 m g / c m² の範囲でそれ range of 0.01-4 mg/cm² as a platinum amount,

量が 0. 0 1 m g / c m<sup>2</sup> 未満 If this platinum amount is under 0.01 mg/cm<sup>2</sup>, では触媒の活性点が少なすぎて the active site of a catalyst is too few, and since 一定量以上の電流を流すことが the electric current more than a constant rate できないので好ましくなく、4 cannot be passed, it is not desirable, if 4 mg/cm² を超えると反応層 mg/cm² is exceeded, it is not desirable at the の厚みが大きくなり抵抗が大き point that the thickness of a reaction layer くなる点で好ましくない。電極 becomes bigger and a resistance becomes bigger.

例えばカーボンペーパーを用い As an electrode base material, a conventionally ることができ、該カーボンペー well-known thing, for example, a carbon paper, パーとしては、気孔率50~9 can be used, and it is 50 to 90 % of porosities 0%、好ましくは $70\sim80\%$  as this carbon paper, preferably 70 to 80% of thing can be used.

電極基材の撥水化処理は、例え Water-repellent-ized treatment of an electrode ばPTFE(ポリテトラフルオ base material can be performed by the method of using PTFE

ラリーを電極基材上に施工する As a method of applying this slurry on an material, base it mentions 塗布方法、印刷法、ドクターブ conventionally well-known various coating methods, the printing method, a doctor blade method, etc.

### [0014]

このようにして、電極基板上に Thus, the solvent which it contains in the slurry 施工されたスラリー中に含有さ applied on the electrode base plate is れる溶媒を蒸発・除去して電極 evaporated \* removed, and an electrode sheet

発・除去は、例えば80℃で真 Vacuum drying can perform evaporation \* 空乾燥によって行なうことがで elimination of a solvent for example, by 80 degrees-Celsius.

[0015]



れた電極シート2枚の間に固体 formed 高分子電解質膜としてのイオン ion-exchange-resin 樹脂膜とを接合・一体化する。 1 4 0 ~ 2 0 0 ℃、圧力 2 5 ~ temperature 件下に行なうことができる。

次いで、このようにして形成さ Subsequently, between two electrode sheets doing by in this way, the film as а 交換樹脂膜を挟んでホットプレ solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and スして電極シートとイオン交換 hot-pressed, and an electrode sheet and an ion-exchange-resin film are joined \* unified.

このホットプレスは、通常温度 This hot press can be carried out to normal 140-200 degrees-Celsius, 200kgf/cm² およびプ pressure 25-200 kgf/cm², and the pressurization レス時間3~180秒の加圧条 conditions for press time 3-180 seconds.

# [0016]

電体を密着させ、さらに水素出 which were formed. 池を得ることができる。

[0017]

# [0016]

このようにして形成されたイオ Thus, a collector is stuck by the conventional ン交換樹脂膜と電極シートとの method on both surfaces of the conjugant of the 接合体の両面に、常法により集 ion-exchange-resin film and electrode sheet

入口および酸素出入口を設ける A solid polymer fuel cell can be obtained by ことにより固体高分子型燃料電 further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

[0017]

# 【発明の効果】

料電池が提供される。

[0018]

# [ADVANTAGE of the Invention]

本発明によれば、従来技術にお According to this invention, it provides the solid けるポリテトラクロロエチレン polymer fuel cell which has the battery property を用いることなく、著しく簡略 excellent in the manufacturing process 化された製造工程ですぐれた電 simplified remarkably, and the advantage which 池性能、特に比較的低い温度で can acquire a big electric current also at も大きな電流を得ることのでき comparatively low temperature in particular, る利点を有する固体高分子型燃 without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

[0018]



# 【実施例】

に詳しく説明する。

## [0019]

### 実施例1

固形分濃度 5. 8 重量%のスラ formed. 撥水化処理した、気孔率 7 5 % mm and 75 % of porosities 4 m g / c m² となるように均 may serve as, 4 mg/cm を形成した。形成された電極シ Between two formed との接合体の両面に、常法によ were obtained.

# [EXAMPLES]

以下実施例により本発明をさら In more detail, an Example demonstrates this invention below.

### [0019]

### Example 1

カーボンブラックに40重量% The mixture which becomes carbon black from の白金を担持してなる触媒10 100g of catalysts which carry 40weight% of Og、5重量%ナフィオン11 platinum, 800g of alcohol solutions of the 7のアルコール溶液800gお 5-weight% nafion 117 and, 1600g of mixed よび水とアルコールとの重量比 solvents of a weight ratio 1:4 of water and 1:4の混合溶媒1600gよ alcohol was uniformly mixed using the りなる混合物を超音波ホモジナ ultrasonic homogenizer, and the slurry of 5.8 イザーを用いて均一に混合して weight% of solid-content concentration was

リーを形成した。25重量%P On the water-repellent-ization-treated carbon TFE溶液を用いて常法により paper by the conventional method thickness 0.4

で厚さ 0. 4 mmのカーボンペ using the PTFE solution 25weight%, a slurry is ーパー上にスラリーを白金量が uniformly applied, so as that a platinum amount

一に塗布し、真空乾燥により溶 Vacuum drying evaporated \* removed the 媒を蒸発・除去して電極シート solvent and the electrode sheet was formed.

electrode sheets, ート2枚の間にNAFION- NAFION-117 film is sandwiched, it presses for 117膜を挟み、150℃、2 60 seconds under the pressurization of 150 00kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下6 degrees-Celsius and 200 kgf/cm<sup>2</sup>, and an 0 秒間プレスして電極シートと electrode sheet and NAFION-117 film are joined NAFION-117膜とを接 \* unified, a collector is stuck by the conventional 合・一体化し、得られた電極シ method on both surfaces of the conjugant of the ートとNAFION-117膜 electrode sheet and NAFION-117 film which

り集電体を密着させ、さらに水 The solid polymer fuel cell was obtained by 素出入口および酸素出入口を設 further preparing a hydrogen entrance and exit けることにより固体高分子型燃 and an oxygen entrance and exit.



で毎分0.2リットル導入し、 にわたり発電を確認した。

料電池を得た。得られた電池の Hydrogen and 0.2 liter/m of oxygen are 両極に各々水素及び酸素を常圧 respectively introduced into the two poles of the obtained battery by the normal pressure, the 電池の温度を60℃に保ち、水 temperature of a battery was maintained at 60 素ガスを加湿して運転を行なっ degrees-Celsius, and when it run by humidifying たところ、0. 4ボルトおよび hydrogen gas, the power generation was 5アンペアの条件で数時間以上 checked through more than several hours on conditions (0.4v and 5A).



# **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

# PTO 2003-3821

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203848

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.CL* H 0 1 M	8/02 4/86 4/88 8/10	識別記号 E M K	庁内整理番号 8821-4K 8821-4K	FI	技術表示質所

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 4 頁)

(21)出願番号

特顯平4-358058

(22)出顧日

平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

千葉県船橋市飯山満町 3丁目1922番地59

(74)代理人 弁理士 片桐 光治

(54) 【発明の名称 】 固体高分子型燃料電池の製造方法

### (57)【要約】

【目的】 本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、該スラリーを揺水化処理された電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金をカーボンブラックに担持してなる 触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒 溶液および稀釈用溶媒を混合してスラリーを形成させ、 該スラリーを挽水化処理された電極基材上に膜状に施工 し、該スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電 極シートを形成させ、該電極シート2枚の間に固体高分 子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプ レスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・ 一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製 10 造方法.

1

【請求項2】 該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イ オン交換樹脂として該触媒100重量部当り5~50重 量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹 脂の溶媒溶液100重量部当り、100~400重量部 の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5~25 重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 施工されるスラリー量が、白金量として それぞれ0.01~4mg/cm²の範囲にある請求項 1記載の方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子型燃料電池 の製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術およびその課題】従来、固体高分子型燃料 電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポ リ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、こ れをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている 484号、同第3432355号). しかしながら、上 記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹 脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能 も満足すべき状態にない。

【0003】また、固体高分子型燃料電池の製造方法と して、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学 的還元により折出させる方法が知られている(例えば、 特公昭58-47471号公報)。しかしながら上記方 法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子とし て存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士 40 が電気的接触を保つことが困難であるという欠点があ る.

【0004】電気化学、53, No. 10(198 5) 、812~817頁には、酸素極の電極触媒粉末と して、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該 電極触媒粉末に、NAFION-117 (パーフルオロ カーボンスルホン酸樹脂、デュボン社製、商品名)溶 液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族 アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合 し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状で加え、得ら 50 固体高分子型燃料電池を提供するものである。

れる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空 乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜(デュ ポン社製、固体高分子電解質膜、商品名)に100℃、 210kg/cm²でホットプレスする酸素種の接合方 法が開示されており、該方法によれば固体電解質として のNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交 換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元 化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されて いる。しかしながら、上記方法は、PTFEを使用して いるため電池性能が十分でなく、混練・圧延工程を用い るため電極シートの製造工程が複雑である。

2

【0005】特開平4-162365号公報には、30 重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフィオ ン(NAFION)のブタノール溶液に浸漬し、次いで 真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を 作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラック を、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空 乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作 成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラ 20 クロロエチレン (PTFE) ディスパージョンと混合 し、次いで沪過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料 電池電極基材として通常用いられており、20重量%P 量がO. 5mg/cm² となるように散布し、次いで1 30℃で40kg/cm²の加圧下で5秒間プレスして 電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフ ィオン117をはさみ、160℃、40kg/cm²の 加圧下で5秒間プレスして一体化することよりなる燃料 電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば (例えば、米国特許第3134697号、同第3297 30 少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得 られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となるこ とが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造 工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが 結着する温度360℃以上での熱処理を行なっていない ため電極の成形性に問題がある.

> 【0006】本発明は、従来技術におけるポリテトラク ロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製 造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子電解質型 燃料電池を提供することを目的としている。

#### [0007]

【問題を解決するための手段】本発明は、白金をカーボ ンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質とし てのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合 してスラリーを形成させ、該スラリーを飛水化処理され た電極基材上に膜状に施工し、該スラリー中に含有され る溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成させ、該電極 シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交 換樹脂膜を挟んでホットプレスして該電極シートと該イ オン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする

【0008】本発明において、白金をカーボンブラック に担持してなる触媒の白金担持量は、通常5~40重量 %、好ましくは25~40重量%の範囲にある。

【0009】本発明における固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-117(パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、商品名)があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶液としては、NAFION-117のアルコール溶液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげられ、その濃度は、通常0.1~5重量%、好ましくは101~5重量%の範囲にある。

【0010】本発明において使用される稀釈用溶媒は、スラリーの均一化のために用いられるものであって、その例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくはi-プロパノールあるいはn-ブタノールと水との混合溶媒などをあげることができる。

【0011】本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合方法としては、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよく、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混 20合するのが好ましく、この混合によりスラリーが形成される。

【0012】本発明において、白金担持触媒、イオン交 換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒の混合割合として は、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹 脂として該触媒100重量部当り5~50重量部、好ま しくは10~50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量 が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、1 00~400重量部、好ましくは200~400重量部 の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオ 30 ン交換樹脂として触媒100重量部当り5重量部未満で あっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の 点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子のな いイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釈用溶媒 の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部当り1 00重量部未満では均一なスラリーを得ることが困難で 好ましくなく、400重量部を超えると後述する溶媒の 蒸発・除去に多くの時間を必要とするため好ましくな い。また、稀釈用溶媒の量は、形成されるスラリーの固 形分濃度が2.5~25重量%、好ましくは5~25重 40 量%の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が 2.5重量%未満では後述する溶媒の蒸発・除去に多く の時間を必要とするため好ましくなく、5重量%を超え ると均一なスラリーを得ることが困難で好ましくない。 【0013】このようにして形成されたスラリーは、挽 水化処理した電極基材上に、白金量として0.01~4 mg/cm²の範囲でそれぞれ膜状に施工される。該白 金量が0.01mg/cm² 未満では触媒の活性点が少 なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好 ましくなく、4mg/cm²を超えると反応層の厚みが 50

大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。電極基材としては従来公知のもの、例えばカーボンペーパーを用いることができ、該カーボンペーパーとしては、気孔率50~90%、好ましくは70~80%のものを用いることができる。電極基材の洗水化処理は、例えばPTFE(ボリテトラフルオロエチレン)を用いる公知の方

法で行なうことができる。該スラリーを電極基材上に施工する方法としては、従来公知の各種塗布方法、印刷法、ドクターブレード法などがあげられる。

【0014】このようにして、電極基板上に施工された スラリー中に含有される溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。溶媒の蒸発・除去は、例えば80℃で 真空乾燥によって行なうことができる。

【0015】次いで、このようにして形成された電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換 樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交換 樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、 通常温度140~200℃、圧力25~200kgf/ cm² およびプレス時間3~180秒の加圧条件下に行 なうことができる。

【0016】このようにして形成されたイオン交換樹脂 膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体 を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設け ることにより固体高分子型燃料電池を得ることができ る。

#### [0017]

【発明の効果】本発明によれば、従来技術におけるボリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能、特に比較的低い温度でも大きな電流を得ることのできる利点を有する固体高分子型燃料電池が提供される。

#### [0018]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明 する。

### 【0019】実施例1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触媒100g、5重量%ナフィオン117のアルコール溶液800gおよび水とアルコールとの重量比1:4の混合溶媒1600gよりなる混合物を超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合して固形分濃度5.8重量%のスラリーを形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常法により飛水化処理した、気孔率75%で厚さ0.4mmのカーボンペーパー上にスラリーを白金量が4mg/cm²となるように均一に塗布し、真空乾燥により溶媒を蒸発・除去して電極シートを形成した。形成された電極シート2枚の間にNAFION-117膜を挟み、150℃、200kgf/cm²の加圧下60秒間プレスして電極シートとNAFION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シートとNAFION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シートとNAFION-117膜との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さ

5

らに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得た。得られた電池の両極に各々水素及び酸素を常圧で毎分0.2リットル導入し、電池

の温度を60℃に保ち、水素ガスを加湿して運転を行なったところ、0.4ボルトおよび5アンペアの条件で数時間以上にわたり発電を確認した。

6